

PROPIEDADES DIELECTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS DE CONCRETOS SUSTENTABLES

R. Corral-Higuera^{1,2,*}, S. P. Arredondo-Rea^{1,2}, M. A. Neri-Flores¹, V. Orozco-Carmona¹, J. M. Gómez-Soberón³, F. Almeraya-Calderón¹, J. L. Almaral-Sánchez²

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Ave. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, C.P. 31109, Chihuahua, Chihuahua, México.

² Universidad Autónoma de Sinaloa, Facultad de Ingeniería Mochis,

Fuente de Poseidón y Ángel Flores s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 81223, Sinaloa, México.

³ Universidad Politécnica de Cataluña, Escuela Politécnica Superior de Edificación de Barcelona, Gregorio Maraón 44-50, C.P. 08020, Barcelona, España.

*Tel: (614)439-4850, ramon.corral@cimav.edu.mx

RESUMEN

Como estrategias para contribuir en la sustentabilidad de la industria del concreto se está proyectando mejorar la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado y el reemplazo parcial o total de sus ingredientes por materiales reciclables. En este estudio se evaluó la resistividad eléctrica y su relación con la microestructura y resistencia a la corrosión electroquímica de concretos reforzados fabricados con características de sustentabilidad, es decir, con agregados reciclados y materiales cementantes suplementarios. La resistividad eléctrica del concreto está íntimamente relacionada con la microestructura de la matriz cementante y con la estructura y distribución de poros. Por la naturaleza de sus ingredientes, es de suponerse que los concretos sustentables propuestos presentan diferente microestructura y porosidad que el concreto convencional, motivo por el cual se analizó la respuesta eléctrica y electroquímica de dichos sistemas mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Palabras Clave: Corrosión, Resistividad eléctrica, Espectroscopía de impedancia, electroquímica, Concreto reciclado, Sustentabilidad.

1. INTRODUCCIÓN

Debido al severo impacto ambiental que causa el proceso de manufactura del concreto y como contribución en la sustentabilidad de dicha industria, actualmente se está proyectando mejorar la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado y el reemplazo parcial o total de sus ingredientes por materiales reciclables. Entre los materiales alternativos más utilizados en la fabricación de concreto están los que reemplazan parcialmente al cemento Portland (Materiales Cementantes Suplementarios [MCS]) como el humo de sílice (HS), la ceniza volante (CV) y la escoria de alto horno, y los agregados de concreto reciclado como reemplazo parcial o total de los agregados naturales. El número de investigaciones sobre el comportamiento de concretos fabricados con agregados reciclados es amplio [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10], sobre todo en lo que a desempeño mecánico se refiere; en cuanto a este tipo de concreto con la adición de MCS, en los últimos años se han llevado a cabo importantes investigaciones [11,12,13,14,15] en las que se resalta el impacto positivo de los MCS en el desempeño del concreto y en el medio ambiente.

Por la naturaleza de sus ingredientes, los concretos fabricados con materiales reciclados presentan diferente microestructura y mayor porosidad que el concreto convencional [16,17,18,19] y se sabe que la resistividad eléctrica del concreto, que está íntimamente relacionada con la microestructura de la matriz cementante y con la estructura y distribución de poros [20,21,22], es un parámetro importante para evaluar aspectos de durabilidad. En ese sentido, el objetivo de este trabajo fue analizar la respuesta eléctrica y electroquímica de concretos reforzados fabricados con agregados reciclados y con MCS mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) que ha sido probada como una técnica eficiente en evaluación de propiedades dieléctricas y electroquímicas de sistemas resistivos como el caso del concreto reforzado.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se fabricaron cuatro series de probetas, todas con relación agua-material cementante de 0.48. La serie de referencia se fabricó con agregado natural (AN) y 100% Cemento Portland Compuesto (CPC) [23], la segunda serie fue hecha con agregado grueso reciclado (AR) y 100%

CPC, una tercer serie se hizo con AR, y 30% CV como reemplazo parcial del CPC y la cuarta serie se fabricó con AR, y 10% HS como reemplazo parcial del CPC.

2.1. Materiales

El AR procedió de la trituración de probetas de concreto fabricadas con agregados naturales, cemento Portland compuesto, relación agua/cemento de 0.50 y curadas durante 28 días a temperatura y humedad controladas de 23 ± 2 °C y $98 \pm 1\%$, respectivamente. Los agregados naturales son roca triturada de banco (grueso) y arena de río (fino). Algunas de las propiedades físicas de los agregados se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Propiedades físicas de los agregados usados en las mezclas de concreto.

Tipo de agregado	Densidad (g/cm ³)	Absorción (%)	Humedad (%)	Módulo de finura (%)	Tamaño máximo (mm)
Grueso reciclado	2.19	6.55	2.14	-	19
Grueso natural	2.50	0.44	0.28	-	19
Fino natural	2.43	4.08	6.66	2.73	4.76

Como MCS, subproductos de procesos industriales, se utilizó ceniza volante mexicana baja en calcio Clase F según norma ASTM C618 [24] y humo de sílice Norteamericano con los requerimientos que marca la norma ASTM C1240 [25]. En la Tabla II se muestran las propiedades físico-químicas más importantes de los materiales cementantes.

Tabla II. Propiedades físico-químicas de los materiales cementantes.

Material	Composición química (% en peso)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO
CPC	19.94	4.40	2.97	63.50	3.08	0.42	0.12	-
CV	58.84	16.72	3.52	7.35	0.13	0.79	0.94	1.76
HS	95.22	0.08	2.37	0.26	0.11	0.56	0.30	0.24

Propiedades físicas			
	Densidad (g/cm³)	Superficie específica, BET (m²/kg)	Tamaño promedio (μm)
CPC	3.15	1400	15-25
CV	2.35	1200	5 - 15
HS	2.27	19600	0.1 - 0.2

2.2. Propiedades Dieléctricas y Electroquímicas

Para evaluar la resistividad eléctrica y la resistencia a la corrosión de los sistemas de concreto reforzado, dos probetas cilíndricas ($l=30$ cm, $\Phi=15$ cm) de cada mezcla fueron fabricadas con las características y proporciones presentadas en la Tabla III. Las probetas fueron curadas durante 28 días en una cámara con temperatura de 23 ± 2 °C y $98 \pm 1\%$ de humedad relativa.

A cada probeta se le embebieron dos barras de acero al carbono 1018 de 9.5 mm de diámetro con un área expuesta de 64 cm² y con 4.5 cm de recubrimiento. Las barras de acero fueron decapadas antes de su habilitación para que el proceso de corrosión en los primeros meses estuviera activo y poder observar tendencias de corrosión en un periodo de exposición relativamente corto. Las probetas fueron expuestas en solución acuosa al 3.5% de NaCl y se evaluó tanto la variación de la Resistencia electrolítica (R_e), que se relaciona con la resistividad del concreto, como la variación de la Resistencia de transferencia de carga (R_{tc}), relacionada con la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) del refuerzo.

Tabla III. Características y proporciones de las mezclas de prueba (relativo a 1m³ de concreto).

Materiales (Kg)	Identificación de las mezclas			
	Agregado grueso y fino natural	Agregado grueso reciclado, arena natural y MCS		
	AN 100% CPC	AR 100% CPC	AR 30% CV	AR 10% HS
Agua	213.31	213.31	213.31	213.31
Grava	994.55	870.58	870.58	870.58
Arena	766.17	915.35	915.35	915.35
Cemento	444.44	444.44	311.11	400.00
MCS	0.000	0.000	133.33	44.44

La evaluación de los dos parámetros (R_e y R_{tc}) se hizo por EIE en un Potenciostato/Galvanostato/FRA de ACM Instruments; los parámetros de prueba fueron un potencial de 10 mV de amplitud para mantener la linealidad del sistema en un rango de frecuencias de 1 mHz a 10 kHz. El arreglo experimental se muestra en la Figura 1.

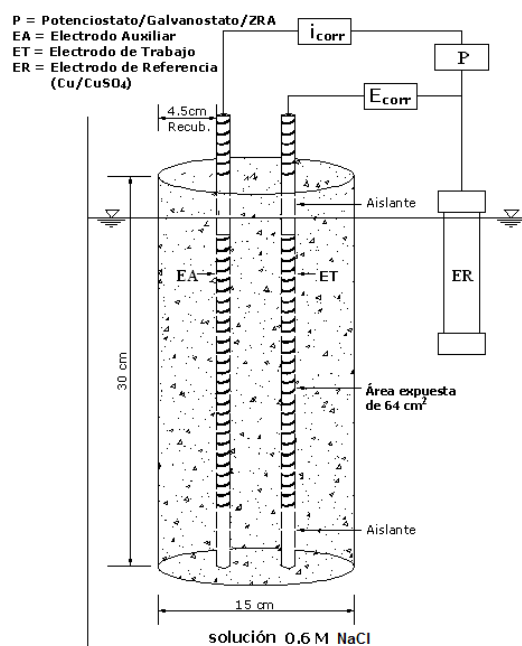


Figura 1. Arreglo experimental para los ensayos de EIE.

Los resultados de EIE se representaron mediante diagramas de Nyquist [Figura 2 a)] y debido a la no idealidad de la respuesta obtenida, se usó un circuito eléctrico equivalente (CEE) tipo Randles como el mostrado en la Figura 2 b) para ajustar los datos experimentales y determinar con precisión la R_{tc} .

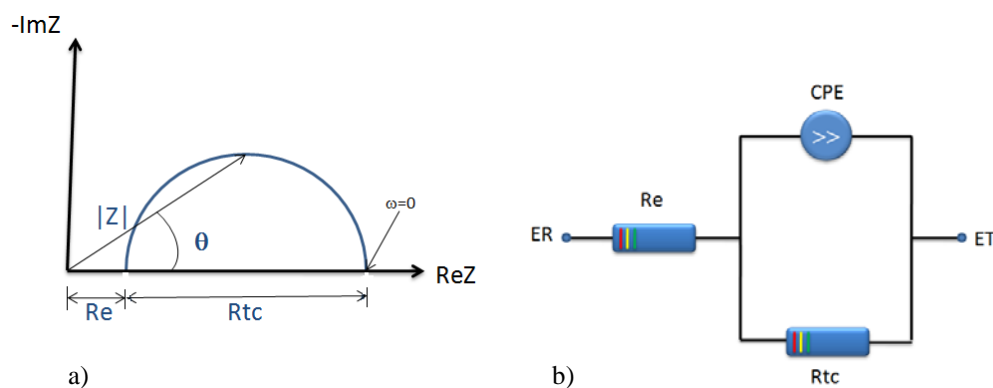


Figura 2. a) Diagrama de Nyquist ideal, b) CEE utilizado para simular resultados experimentales de EIE.

La R_{tc} resultante de la simulación del CEE y la R_e obtenida de la intersección a altas frecuencias de los diagramas de Nyquist se usaron para calcular i_{corr} y la resistividad eléctrica del concreto (ρ), respectivamente. Mediante la Ecuación 1 [26] se calculó i_{corr} , donde B es una constante que toma el valor de 0.052 V para corrosión pasiva [27,28,29,30], mientras que ρ fue determinada a partir de la Ecuación 2, donde C_c es una constante de celda que depende de la geometría del cuerpo conductor [31].

$$i_{corr} = \frac{B}{R_{tc}} \quad (1)$$

$$R_e = \rho \cdot C_c \quad (2)$$

Donde, C_c es una constante de celda (58.47 cm), L la longitud sumergida de la probeta de concreto reforzado (20 cm), D el diámetro de la probeta de concreto (15 cm), d = diámetro del acero de refuerzo (0.95 cm) y z la distancia centro a centro entre la probeta de concreto y el refuerzo (5.05 cm).

La constante de celda C_c fue determinada analíticamente (Ecuación 3) aplicando los principios de conducción de calor a través de cuerpos, propuestos por Sunderland y Johnson [32]. La ecuación de Laplace fue resuelta considerando como condiciones de frontera la temperatura del cuerpo de acero (refuerzo), T_1 y la temperatura del cuerpo de concreto, T_2 ; $T_1 = T_2 =$ constante.

$$C_c = \left(\frac{2\pi L}{\cosh^{-1}\left(\frac{D^2 + d^2 - 4z^2}{2Dd}\right)} \right) \quad (3)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades dieléctricas y electroquímicas de los sistemas concreto-acero a los 90 días de exposición se representan en el diagrama de Nyquist de la Figura 3, donde se puede observar que en el sistema AR 100% CPC presenta la menor R_{tc} y R_e , mientras que el sistema AR 10% HS es el de mayor R_e y R_{tc} . La ρ en función del tiempo de exposición se muestra en la Figura 4 donde puede observarse que el reemplazo de AR por AN aumenta ligeramente la conductividad del concreto y que la ρ de ambos sistemas (AN 100% CPC y AR 100% CPC) no supera el umbral de los 10 k Ω -cm lo que significa que no es el parámetro controlante de la velocidad de corrosión y por lo tanto hay un alto riesgo de que el fenómeno inicie [22,33]. En cuanto a los sistemas con MCS, se puede resaltar el efecto positivo de estos en la ρ del concreto; la ρ el sistema AR 30% CV rebasa ligeramente el valor umbral, mientras que el sistema AR 10% HS lo supera ampliamente dejando entrever que la potencialidad de que inicie la corrosión es de moderada a baja. El aumento de la ρ de los sistemas con MCS se atribuye a la densificación del sistema poroso ocasionada por la generación de mayor cantidad de hidratos de silicato de calcio y menor cantidad de Ca(OH)_2 producto de la reacción puzolánica entre este último con el SiO_2 contenido en los MCS. Puede observarse en la Tabla II que el HS es aproximadamente 100 veces más fino que el cemento y la CV y contiene mayor cantidad de SiO_2 ; sabiendo que las reacciones de hidratación y puzolánica son fenómenos superficiales, puede deducirse que la microestructura del concreto con HS es más densa que el resto de los sistemas y por ello presenta mayor resistividad eléctrica. Además, dentro de los primeros tres meses la ρ de los sistemas con MCS aumenta rápidamente, mientras que después de tal periodo, el aumento es a una velocidad más lenta, lo cual da indicios de que tales reacciones se acercan al equilibrio transcurridos los 90 días aproximadamente.

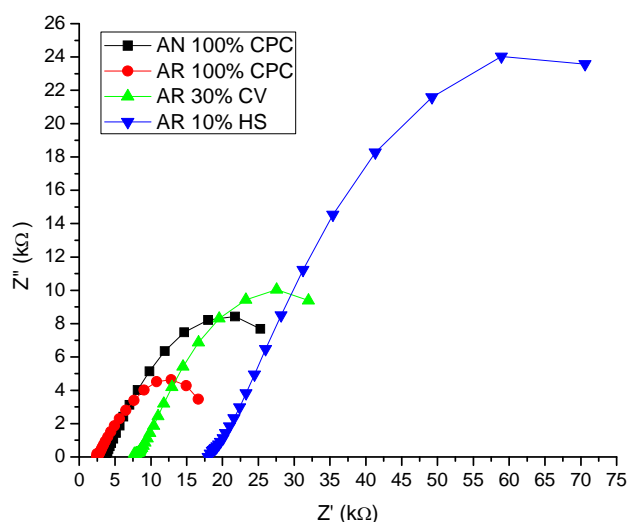


Figura 3. Diagrama de Nyquist para los sistemas concreto-acero a los 90 días de exposición

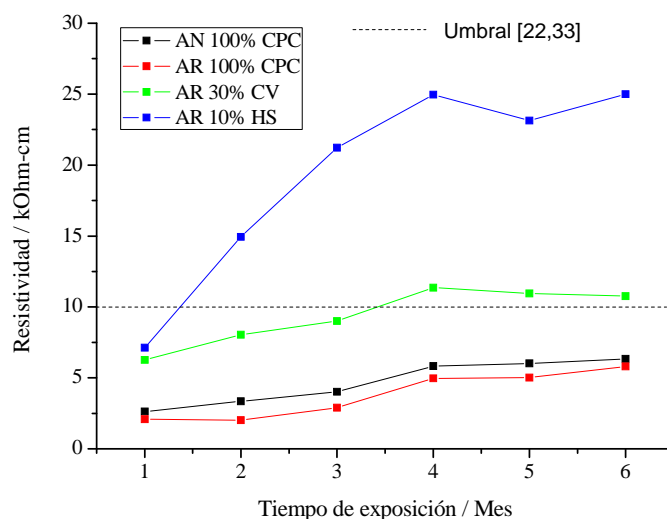


Figura 4. Evolución de la resistividad eléctrica en función del tiempo de exposición.

Los resultados de i_{corr} determinados a partir de los valores obtenidos de R_{tc} se presentan en la Figura 5 de donde puede deducirse la resistencia a la corrosión de los sistemas acero-concreto en estudio. En general, puede observarse que el mes tres es el punto de inflexión entre dos estados de corrosión con diferente actividad, lo cual se atribuye a que a partir de este punto las reacciones de hidratación y puzolánicas del cemento y MCS, respectivamente alcanzan el equilibrio y su velocidad se estabiliza. Se puede observar además que el sistema que presenta

mayor resistencia a la corrosión es el AR 10% HS, pues a pesar de que su actividad corrosiva fue la mayor en el primer mes, disminuyó significativamente en el transcurso de los meses subsecuentes hasta llegar al menor nivel de corrosión ($0.004 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) en el mes seis y con un promedio de $0.025 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en todo el periodo. Por otro lado, el sistema AR 100% CPC presentó los niveles de corrosión mayores (de 0.044 a $0.060 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) hasta el mes tres; y aunque en los últimos tres meses su actividad corrosiva disminuyó considerablemente su promedio de i_{corr} en el periodo fue el mayor ($0.031 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), lo que significa que es el sistema con menor resistencia a la corrosión. El sistema AR 30% CV presentó los menores niveles de corrosión hasta el mes dos (de 0.022 a $0.037 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y su actividad se mantuvo en ese nivel en los meses subsecuentes alcanzando una i_{corr} promedio de $0.025 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ que se compara con la del sistema AR 10% HS. Lo anterior demuestra que aunque haya una diferencia significativa en cuanto a ρ de los sistemas con MCS, la resistencia a la corrosión puede ser muy similar. Esto se atribuye al alto contenido de Al_2O_3 ($\cong 17\%$) de la CV con respecto al HS ($\cong 0.1\%$) y el cemento ($\cong 4\%$). En un estudio por rayos-X, Koulombi et al. [34] demostraron que la adición de CV genera un contenido más alto de cloroaluminato (sal de Friedel), y consecuentemente niveles más bajos de cloruros libres, los cuales contribuyen en la conducción iónica y son responsables de la corrosión localizada del acero de refuerzo.

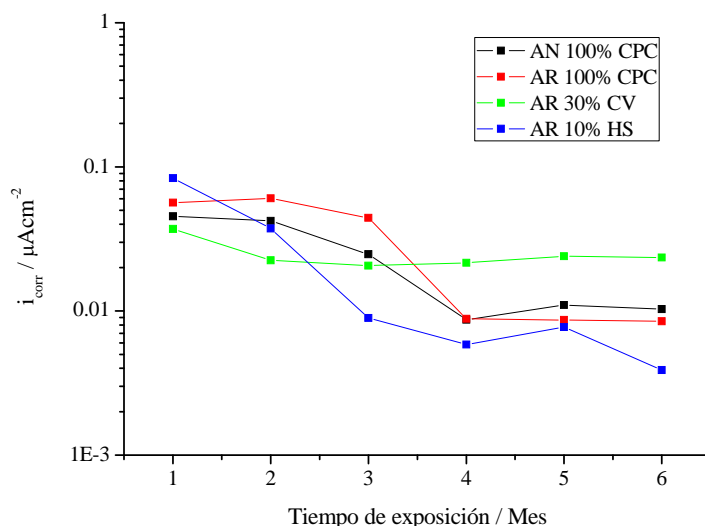


Figura 5. Variación de la densidad de corriente de corrosión en función del tiempo de exposición.

4. CONCLUSIONES

Bajo las condiciones experimentales de este estudio, se puede concluir lo siguiente:

- El reemplazo del 100% de agregado reciclado por el natural disminuye la resistividad eléctrica del concreto y por tanto aumenta la cinética de corrosión del refuerzo.
- La ceniza volante y el humo de sílice contribuyen de manera importante en el aumento en la resistividad eléctrica del concreto, por densificación de la matriz cementante y refinamiento de poros.
- Aunque la magnitud de la resistividad eléctrica del concreto con humo de sílice es dos veces más grande que la del concreto con ceniza volante, la resistencia a la corrosión de ambos es muy similar, debido al alto contenido de Al_2O_3 de la ceniza volante con respecto al humo de sílice.
- Es posible dilucidar grado y mecanismo de hidratación de la pasta cementante del concreto mediante la determinación de la resistividad eléctrica por espectroscopía de impedancia electroquímica.
- El uso de cenizas volantes y humo de sílice, subproductos de procesos industriales, aumentan la durabilidad del concreto con 100% de agregado grueso reciclado y este puede ser usado en estructuras expuestas a ambientes agresivos contribuyendo en la sustentabilidad de la industria del concreto.

5. AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Sinaloa y al Centro de Investigación en Materiales avanzados, S.C. por las facilidades otorgadas y al CONACYT por el apoyo a través de una beca doctoral.

6. REFERENCIAS

- [1] Ajdukiewicz, A. Kliszczewicz, *Cement and Concrete Composites*, **24**, 269 (2002).
[2] H. Chen, T. Yen, K. Chen, *Cement and Concrete Research*, **33**, 125 (2003).

- [3] A. Katz, *Cement and Concrete Research*, **33**, 703 (2003).
- [4] C.S. Poon, Z.H. Shui, L. Lam, H. Fok, S.C. Kou, *Cement and Concrete Research*, **34**, 31 (2004).
- [5] I. Topçu, S. Sengel, *Cement and Concrete Research*, **34**, 1307 (2004).
- [6] T. Tu, Y. Chen, C. Hwang, *Cement and Concrete Research*, **36**, 943 (2006).
- [7] I. Martínez, C. Mendoza, *Ingeniería Investigación y Tecnología*, **7**, 151 (2006).
- [8] K. Rahal, *Building and Environment*, **42**, 407 (2007).
- [9] M. Casuccio, M.C. Torrijos, G. Giaccio, R. Zerbino, *Construction and Buildings Materials*, **22**, 1500 (2008).
- [10] A.K. Padmini, K. Ramamurthy, M.S. Mathews, *Construction and Buildings Materials*, **23**, 829 (2009).
- [11] K.Y. Ann, H.Y. Moon, Y.B. Kim, J. Ryou, *Waste Management*, **28**, 993 (2008).
- [12] B. González, F. Martínez, *Building and Environment*, **43**, 429 (2008).
- [13] S.C. Kou, C.S. Poon, D. Chan, *Materials and Structures*, **41**, 1191 (2008).
- [14] M.L. Berndt, *Construction and Buildings Materials*, **23**, 2606 (2009).
- [15] V. Corinaldesi, G. Moriconi, *Construction and Buildings Materials*, **23**, 2869 (2009).
- [16] J.M.V. Gómez, *Cement and Concrete Research*, **32**, 1301 (2002).
- [17] C.S. Poon, Z.H. Shui, L. Lam, *Construction and Buildings Materials*, **18**, 461 (2004).
- [18] V.W.Y. Tam, X.F. Gao, C.M. Tam, *Cement and Concrete Research*, **35**, 1195 (2005).
- [19] M. Etxeberria, E. Vazquez, A. Mari, *Magazine of Concrete Research*, **58**, 683 (2006).
- [20] P.J. Tumidajski, A.S. Shumacher, S. Perron, P. Gu, J.J. Beaudoin, *Cement and Concrete Research*, **26**, 539 (1996).
- [21] P.J. Tumidajski, *Cement and Concrete Research*, **35**, 1262 (2005).
- [22] R. Polder, C. Andrade, B. Elsener, O.E. Vennesland, J. Gulikers, R. Weidert, M. Raupach, *Materials and Structures*, **33**, 603 (2000).
- [23] ONNCCE, NMX-C-414-04, *Especificaciones y métodos de prueba del cemento hidráulico*, Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto México, (2004).
- [24] ASTM International. ASTM C618-99, *Standard Specification for Coal Fly Ash for Use as a Mineral Admixture in Concrete*. ASTM International, 1999.
- [25] ASTM International, ASTM C1240-05, *Standard Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures*. ASTM International, 2005.

- [26] M. Stern, A. Geary, *Journal of the electrochemical society*, **104**, 56 (1957).
- [27] R.K. Dhir, M.R. Jones, M.J. McCarthy, *Cement and Concrete Research*, **23**, 1443 (1993).
- [28] J.A. González, E. Ramírez, A. Bautista, S. Feliú, *Cement and Concrete Research*, **26**, 501 (1996).
- [29] K.R. Gowers, S.G. Millard, *Corrosion Science*, **35**, 1593 (1993).
- [30] P.S. Mangat, B.T. Molloy, *Materials and Structures*, **25**, 404 (1992).
- [31] J.M. Torrents, J. Roncero, R. Gettu, *Cement and Concrete Research*, **28**, 1325 (1998).
- [32] J.E. Sunderland, K.R. Johnson, ASHRAE 71st Annual Meeting, Cleveland (1964).
- [33] C. Andrade, C. Alonso, *Construction and Building Materials*, **10**, 15 (1996).
- [34] N. Koulombi, G. Batis, C.H. Malami, *Progress in the understanding and prevention of corrosion*, Mercer AD editors, Institute of Materials, Spain, 619 (1993).